

Rec'd PCT/PTO 10C SEP 28 2004 05601

10/507316

日 本 国 特 許 庁

02.05.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 5月 9日

REC'D 27 JUN 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-134098

[ST.10/C]:

[JP 2002-134098]

出 願 人

Applicant(s):

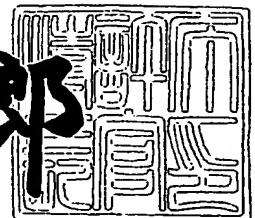
キヤノン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3043976

【書類名】 特許願

【整理番号】 4702008

【提出日】 平成14年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 金属配位化合物を用いた発光素子

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 坪山 明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 岡田 伸二郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 滝口 隆雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 井川 悟史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 鎌谷 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社

内

【氏名】 古郡 学

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】 岩脇 洋伸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【氏名】 上野 和則

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

【識別番号】 100090538

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社

内

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 恵三

【電話番号】 03-3758-2111

【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会

社内

【弁理士】

【氏名又は名称】 内尾 裕一

【電話番号】 03-3758-2111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908388

【ブルーフの要否】 要

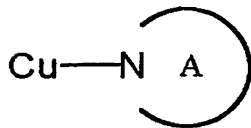
【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属配位化合物を用いた発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 枚の基板上に形成された一対の電極間に、下記一般式（1）で示される部分構造式を有する金属配位化合物を含む有機物層を有することを特徴とする発光素子。

【外 1】



(1)

〔但し、Cu は銅イオンであり

窒素原子 N を含む芳香環 A はピリジン環、キノリン環、または、これら芳香環の一つ以上の C-H が N 原子に置き換わってもよい芳香環であり、該芳香環が置換基を有しても良い。

該置換基は、置換基を有しても良い芳香環基、ハロゲン原子または炭素原子数 1 から 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基

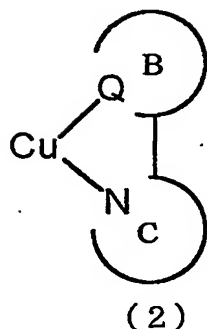
（該アルキル基中の 1 つもしくは隣接しない 2 つ以上のメチレン基は -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C- で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子または芳香環基に置換されていてもよい。）

である。]

【請求項 2】 前記銅イオンがプラス 1 価であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】 下記一般式（2）で示される部分構造式を有する金属配位化合物を含む層を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【外 2】



〔但し、Cuは銅イオンであり、

BとCは芳香環を示し、BとCは共有結合によって結合されている。

窒素を含む芳香環Cは置換基を有しても良いピリジン環、キノリン環またはイソキノリン環、または、これらの一つ以上のC-HがN原子に置き換わってもよい複素環である。

芳香環B中のQは、炭素原子または窒素原子を示し、

芳香環Bは、置換基を有しても良いフェニル環、ピリジン環、ナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、または、これら芳香環基の一つ以上のC-HがN原子に置き換わってもよい複素環である。

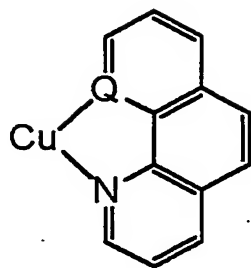
該置換基は、置換基を有しても良い芳香環、ハロゲン原子または炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基

(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子または芳香環基に置換されていてもよい。)

である。〕

【請求項4】 下記一般式(3)で示される部分構造式を有する金属配位化合物を含む層を用いることを特徴とする請求項3に記載の発光素子。

【外 3】



(3)

〔但し、Cuは銅イオンであり、

部分構造式(3)中の芳香環中のQは、炭素原子または窒素原子を示し、

該芳香環は、置換基を有しても良く、一つ以上のC-HがN原子に置き換わってもよい。

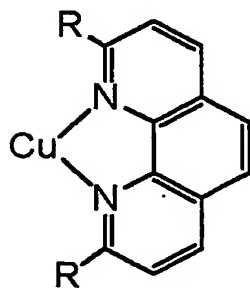
該置換基は、置換基を有しても良い芳香環、ハロゲン原子または炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基

(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子または芳香環基に置換されていてもよい。)

である。]

【請求項5】 下記一般式(4)で示される部分構造式を有する金属配位化合物を含む層を用いることを特徴とする請求項3に記載の発光素子。

【外 4】



(4)

〔但し、Cuは銅イオンであり、

部分構造式(4)中の芳香環基は、図中のRの他にも置換基を有しても良く、該

芳香環基の一つ以上のC-HがN原子に置き換わってもよい。

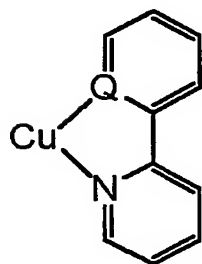
図中Rはハロゲン原子または炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基

(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子または置換基を有してもよい芳香環基に置換されていてもよい。)

である。]

【請求項6】 下記一般式(5)で示される部分構造式を有する金属配位化合物を含む層を用いることを特徴とする請求項3に記載の発光素子。

【外5】



(5)

〔但し、Cuは銅イオンであり、

部分構造式(5)中の芳香環基中のQは、炭素原子または窒素原子を示し、

該芳香環は、置換基を有しても良く、一つ以上のC-HがN原子に置き換わってもよい。

該置換基は、置換基を有しても良い芳香環、ハロゲン原子または炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基

(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子または芳香環基に置換されていてもよい。)

である。]

【請求項7】 前記発光の発光寿命が0.1 μsec以上である特許請求の

範囲 1 項の電界発光素子。

【請求項 8】 前記発光の発光寿命が $0.5 \mu\text{sec}$ 以上である特許請求の範囲 1 項の電界発光素子。

【請求項 9】 前記発光素子が電気信号を印加する電気信号印加回路により駆動されることを特徴とする特許請求の範囲 1 項の電界発光素子を用いた表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属配位化合物を発光材料として用いることで安定した効率の高い発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図 1 に示した。[例えば Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997) 参照]

図 1 に示したように、一般に有機 EL 素子は透明基板 15 上に透明電極 14 と金属電極 11 の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0003】

図 1 (a) では、有機層が発光層 12 とホール輸送層 13 からなる。透明電極としては、仕事関数が大きな ITO などが用いられ、透明電極からホール輸送層への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、 $50 \sim 200 \text{ nm}$ の膜厚が用いられる。

【0004】

発光層には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、図 2 に示す A1 q）が用いられる。また、ホール輸送層には、例えばト

リフェニルアミン誘導体（代表例は、図 2 に示す α N P D）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【 0 0 0 5 】

以上の構成した素子は電圧印加により整流性を示し、金属電極を陰極に透明電極を陽極になるように電界を印加すると、金属電極から電子が発光層に注入され、透明電極からはホールが注入される。

【 0 0 0 6 】

注入されたホールと電子は発光層内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層／ホール輸送層界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【 0 0 0 7 】

さらに、図 1（b）では、図 1（a）の金属電極と発光層の間に、電子輸送層が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、キャリアブロッキング作用をより効果的にする構成とし、発光効率を上げている。電子輸送層としては、例えば、オキサジアゾール誘導体など、または、図 2 に示した A l q、B p h e n や B C P を用いることができる。

【 0 0 0 8 】

また、図 1（c）のように、発光層内で形成される励起子を発光層内に閉じ込め、効率的な発光を行うために、励起子拡散防止層を設けることもできる。

また、上記有機物層を単層構成で素子を構成することも可能である。これは、基板上に第 1 電極を形成し、その上に高分子膜を塗布法などで作成し、上部に第 2 電極を形成するケースが多いが、低分子の真空蒸着によっても利用することは可能である。

【 0 0 0 9 】

また発光層は、発光材料をキャリア輸送材料中に分散するゲストホストタイプと発光材料 1 0 0 % で用いる場合の 2 通りある。発光材料の多くは、発光層内における濃度が高くなると、自己消光によって発光効率が低下するケースがあり、その場合には、適当なホスト材料を選定してゲストホストタイプで用いる。

【 0 0 1 0 】

本発明は、有機EL素子の発光材料として特定の構造を有する銅錯体を用いるものである。

銅錯体に関する先行技術としては、本発明とは異なる銅錯体化合物を用いるものであるが、ディスプレイや照明などに用いるには十分な性能のものは開示されていない。

【0011】

以下先行技術の例を挙げる。

1. Y. Ma et al., Advanced Materials, 1999, 11, No 10, p 85

High Luminescence Gold (1) and Copper (1) Complexes with Triplet Excited State for Use in Light-Emitting Diodes

2. 特許公報 第2940514号東口ら

有機エレクトロルミネッセント素子

銅錯体は比較的安価に製造することが可能であり、銅錯体の性能を十分に引き出せば低コスト高性能な有機EL素子が可能になる。

【0012】

上記した2つの先行技術論文は、EL素子の発光効率が著しく低かったり、素子の効率の記載が不十分で銅錯体の特性が十分引き出せているとは考えにくい。

【0013】

本発明は、高発光効率・高安定性・低コストであるを発光材料を提供することが目的である。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は銅錯体を発光材料として用いることを特徴としており、この中には既存の化合物もあり、また新規化合物もある。

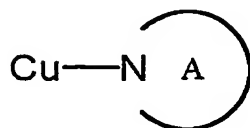
【0015】

特に本発明は、下記一般式(1)で示される部分構造式を有する金属配位化合

物を用いることを特徴とする発光素子である。

【0016】

【外6】



(1)

〔但し、Cuは銅イオンであり

窒素原子Nを含む芳香環Aはピリジン環、キノリン環、または、これら芳香環の一つ以上のC-HがN原子に置き換わってもよい芳香環であり、該芳香環が置換基を有しても良い。

【0017】

該置換基は、置換基を有しても良い芳香環基、ハロゲン原子または炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基

(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子または芳香環基に置換されていてもよい。)

である。]

によって達成される。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる銅錯体の主たる特徴は、中心金属の銅イオンはプラス1価の状態にあることを特徴としている。銅原子の電子配置では、プラス1価の銅は、d電子が10個含まれる。本発明者らの経験上、遷移金属にあって偶数個のd電子を持つ場合には、発光特性が良好な場合が多い。銅イオンとしては、プラス1価と2価が知られており、本発明では2価の銅イオン化合物を排除するものではないが、本発明の主たる部分は1価の銅イオン化合物を用いることである。

【0019】

また、本発明の銅錯体に用いられる化合物の構成要素を、図 3 から図 1 0 までに示した。

【 0 0 2 0 】

上記、一座及び二座配位子が銅に配位した金属配位化合物を本発明では用いる。上記配位子には、0 価、マイナス 1 価のものが含まれ、銅のプラス 1 価との組み合わせで 0 価、プラス 1 価の金属配位化合物が含まれる。プラス 1 価の場合には、カウンターアニオンが付随するが、それは、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 BPh_4^- など、マイナス 1 価のイオンであれば特に限定はない。

【 0 0 2 1 】

これら、銅配位化合物の合成法は以下の文献に記載がある。これら合成例に従うことによって、本発明の銅配位化合物は、容易に合成することができる。

例えば図 1 1 に示した例示化合物の合成法は以下の論文を参照することができる。

【 0 0 2 2 】

例示化合物 1 文献 8

例示化合物 2 文献 7

例示化合物 3 文献 3

例示化合物 4 文献 4

例示化合物 5 文献 4

例示化合物 6 文献 9

例示化合物 7 文献 6

例示化合物 8 文献 4

例示化合物 9 文献 4

例示化合物 1 0 文献 1 0

< 合成文献 >

文献 1. D. Felder, et al., Journal of American Chemical Society, 2001, 123, p6299; Highly Luminescent $\text{Cu}(1)$ -Phenanthroline Complex in Rigid Matrix and Tem

perature Dependence of the Photophysical Properties.

文献2. T. Shono, et al., Chemistry Letters, 1972, p163;

Syntheses of Copper (I) Triphenylphosphine complex.

文献3. M. T. Miller, et al., Inorganic Chemistry, 1999, 38, p3414;

Effects of Sterics and Electronic Delocalization on the Photophysical, Structural and Electrochemical Properties of 2,9-Disubstituted 1,10-Phenanthroline Copper (I) Complex.

文献4. R. A. Rader, et al., Journal of American Chemical Society, 1981, 103, p5906; Photostudies of $[Cu(bpy)(PPh_3)_2]^+$, $[Cu(Phen)(PPh_3)_2]^+$ and $[Cu(dmp)(PPh_3)_2]^+$ in Solution and in Rigid, Low-Temperature Glasses. Simultaneous Multiple Emissions from Intraligand and Charge-Transfer States.

文献5. R. M. Everly, et al., Journal of Physical Chemistry, 1991, 95, p9071; Reinvestigation of the Absorbing and Emitting Charge-Transfer Excited States of $[Cu(NN)_2]^+$ Systems.

文献6. Whei-Lu Kwik, et al., Journal of Chemical Society of Dalton, ; Ternary Complexes of Copper (I) with 2

, 9-Dimethyl-1, 10-Phenanthroline and some Oxygen-doner Ligands.

文献7. M. T. Miller, et al., Journal of American Chemical Society, 1999, 121, p4292 ; A Highly Emissive Heteroleptic Copper (I) Bis (phenanthroline) Complex: $[Cu (dbp) (dmp)]^+$.

文献8. M. K. Eggleston, et al., Inorganic Chemistry, 1997, 36, p172 ; Steric Effects in Ground and Excited States of $Cu (NN) 2^+$ System.

文献9. 新井ら, 第51回錯体討論会予稿集, p578, 2P-F13 ; ジホスフィンとジイミンを含む銅 (I) 錯体の光特性

文献10. 木下ら, 第51回錯体化学討論会予稿集 p425 2S3-06
硫黄架橋大環状 Calix [] pyridine の開発と新規錯体群

図12に示したもののみでなく、図13のように高分子鎖中にCu配位部位を組み込むことも可能である。

【0023】

表1から表5に本発明の銅錯体の例示化合物を示した。(表中の配位子1の数、配位子2の数の欄がブランクの部分は1であることを示す)

【0024】

【表1】

番号	配位子1	配位子1の数	配位子2	配位子2の数
1	511		511	
2	510		55	
3	515		515	
4	55		1002	
5	51		1001	2
6	55		1007	
7	55		1002	
8	510		1001	2
9	41		1001	2
10	1101		ヨウ素イオン	
11	42		1001	2
12	43		1001	2
13	44		1001	2
14	45		1001	2
15	46		1001	2
16	47		1001	2
17	48		1001	2
18	49		1001	2
19	410		1001	2
20	411		1001	2
21	412		1001	2
22	413		1001	2
23	414		1001	2
24	41		1002	
25	42		1002	
26	43		1002	
27	44		1002	
28	45		1002	
29	46		1002	
30	47		1002	
31	48		1002	
32	49		1002	
33	410		1002	
34	411		1002	
35	412		1002	
36	413		1002	
37	414		1002	
38	41		1005	
39	42		1005	
40	43		1005	
41	44		1005	
42	45		1005	
43	46		1005	
44	47		1005	
45	48		1005	
46	49		1005	
47	410		1005	
48	411		1005	
49	412		1005	
50	413		1005	
51	414		1005	
52	51		56	
53	52		56	
54	53		56	
55	54		56	
56	55		56	
57	56		56	
58	57		56	
59	58		56	
60	59		56	

【0025】

【表 2】

番号	配位子1	配位子1の数	配位子2	配位子2の数
61	510		56	
62	511		56	
63	512		56	
64	513		56	
65	514		56	
66	51		510	
67	52		510	
68	53		510	
69	54		510	
70	55		510	
71	57		510	
72	58		510	
73	59		510	
74	510		510	
75	511		510	
76	512		510	
77	513		510	
78	514		510	
79	51		58	
80	52		58	
81	53		58	
82	54		58	
83	55		58	
84	57		58	
85	58		58	
86	59		58	
87	510		58	
88	511		58	
89	512		58	
90	513		58	
91	514		58	
92	51		514	
93	52		514	
94	53		514	
95	54		514	
96	55		514	
97	56		514	
98	57		514	
99	59		514	
100	511		514	
101	512		514	
102	513		514	
103	514		514	
104	51		1002	
105	52		1002	
106	53		1002	
107	54		1002	
108	55		1002	
109	56		1002	
110	57		1002	
111	58		1002	
112	59		1002	
113	511		1002	
114	512		1002	
115	513		1002	
116	514		1002	
117	51		1005	
118	52		1005	
119	53		1005	
120	54		1005	

【0026】

【表3】

番号	配位子1	配位子1の数	配位子2	配位子2の数
121	55		1005	
122	56		1005	
123	57		1005	
124	58		1005	
125	59		1005	
126	511		1005	
127	512		1005	
128	513		1005	
129	514		1005	
130	51		1007	
131	52		1007	
132	53		1007	
133	54		1007	
134	55		1007	
135	56		1007	
136	57		1007	
137	58		1007	
138	59		1007	
139	510		1007	
140	511		1007	
141	512		1007	
142	513		1007	
143	514		1007	
144	51		1001	2
145	52		1001	2
146	53		1001	2
147	54		1001	2
148	55		1001	2
149	56		1001	2
150	57		1001	2
151	58		1001	2
152	59		1001	2
153	510		1001	2
154	511		1001	2
155	512		1001	2
156	513		1001	2
157	514		1001	2
158	61		1007	
159	62		1007	
160	63		1007	
161	64		1007	
162	65		1007	
163	66		1007	
164	67		1007	
165	68		1007	
166	69		1007	
167	61		1001	2
168	62		1001	2
169	63		1001	2
170	64		1001	2
171	65		1001	2
172	66		1001	2
173	67		1001	2
174	68		1001	2
175	69		1001	2
176	71		1001	2
177	72		1001	2
178	73		1001	2
179	74		1001	2
180	75		1001	2

【0027】

【表4】

番号	配位子1	配位子1の数	配位子2	配位子2の数
181	76		1001	2
182	77		1001	2
183	78		1001	2
184	79		1001	2
185	710		1001	2
186	71		1002	
187	72		1002	
188	73		1002	
189	74		1002	
190	75		1002	
191	76		1002	
192	77		1002	
193	78		1002	
194	79		1002	
195	710		1002	
196	81		1002	
197	82		1002	
198	83		1002	
199	84		1002	
200	85		1002	
201	86		1002	
202	87		1002	
203	88		1002	
204	89		1002	
205	81		1005	
206	82		1005	
207	83		1005	
208	84		1005	
209	85		1005	
210	86		1005	
211	87		1005	
212	88		1005	
213	89		1005	
214	91		1007	
215	92		1007	
216	93		1007	
217	94		1007	
218	95		1007	
219	96		1007	
220	97		1007	
221	91		1001	2
222	92		1001	2
223	93		1001	2
224	94		1001	2
225	95		1001	2
226	96		1001	2
227	97		1001	2
228	91		57	
229	92		57	
230	93		57	
231	94		57	
232	95		57	
233	96		57	
234	97		57	
235	111	2	1002	
236	112	2	1002	
237	113	2	1002	
238	114	2	1002	
239	115	2	1002	
240	116	2	1002	

【0028】

【表5】

番号	配位子1	配位子1の数	配位子2	配位子2の数
241	111	2	1005	
242	112	2	1005	
243	113	2	1005	
244	114	2	1005	
245	115	2	1005	
246	116	2	1005	
247	111	2	1001	2
248	112	2	1001	2
249	113	2	1001	2
250	114	2	1001	2
251	115	2	1001	2
252	116	2	1001	2
253	31	2	1002	
254	32	2	1002	
255	33	2	1002	
256	34	2	1002	
257	35	2	1002	
258	36	2	1002	
259	37	2	1002	
260	31	2	1007	
261	32	2	1007	
262	33	2	1007	
263	34	2	1007	
264	35	2	1007	
265	36	2	1007	
266	37	2	1007	
267	31	2	1005	
268	32	2	1005	
269	33	2	1005	
270	34	2	1005	
271	35	2	1005	
272	36	2	1005	
273	37	2	1005	
274	56		1008	
275	510		1008	
276	411		1008	

【0029】

本発明に利用することのできる銅配位化合物は、これらに限られるのみではない。例えば図8や図9に示した配位子の例では、主な配位子の骨格のみを示したが、これらの中で水素原子がアルキル基、芳香環基、ハロゲン原子に置換されてもよい。また、さらに縮合した環構造を有したり、CH基が窒素原子に置き換わることも可能である。

【0030】

本発明で用いる好ましい銅配位化合物の特徴は、芳香環イミン構造の窒素原子が一価のCuに配位する構造を有していることにある。これら構造を有する銅配

位化合物の励起状態は、metal-to-ligand-charge-transfer (MLCT) 励起状態に帰属され、強い発光が得られる。これら励起状態を得るためには、配位子の電子受容性が強いほうがよい。例えば2座配位子であれば、配位子の金属に配位する原子が2つともイミン構造を有する窒素原子であることが好ましい。それには、2, 9-フェナントロリンや、2, 2'-ビピリジンやそれらの誘導体を用いることができる。また、一座配位子であれば、ピリジン誘導体などを用いることができる。

【0031】

もう一つの特徴は、基底状態と励起状態の構造変化を抑制するような配位子構造にすることが、重要である。Cu (1) の配位構造は4配位の擬似的なテトラヘドラル構造であるが、励起状態でこれが保たれているほうが発光輝度が高い。

【0032】

例えば、図12の例示化合物1は、フェナントロリンの2, 9位を2つのイソブチル基で置換している。これは、基底状態の擬似的なテトラヘドラル構造を励起状態でも保持する効果があり、発光輝度が高くなる。励起状態では、2つのフェナントリンが1つの平面状になろうとするが、それを嵩高いイソブチル基で置換することで、テトラヘドラル構造を保持している。同じ考え方で、例示化合物3-8も高輝度発光特性を示すと考えられる。

【0033】

また、本発明に使用される銅錯体は、一般に用いられる他の発光材料に比べ、溶液中での発光効率が高くないにもかかわらず、発光素子に成膜した固体状態中では非常に強い発光を示す。この主な理由は2つ考えられる。

【0034】

一つは、基底状態のCu (1) の配位構造は4配位の擬似的なテトラヘドラル構造である。これが励起されて励起状態になり、MLCT励起状態を形成するためには、Cuはプラス2価に近い状態になり、平面に近い構造の方が安定になる。このことで励起状態と基底状態で大きく構造が変化するため、エネルギーの熱失活経路が増え発光が弱められる。しかしながらこの構造変化が固体中では動きが阻害されるため、構造変化が抑制されて強い発光が得られると考えられる。

【 0 0 3 5 】

他の理由は、溶液中では付加的な配位構造が形成され、5配位構造を形成する可能性があり、その故に強い発光が得られないという考え方である。このような5配位化反応は、固体中では分子運動が抑制されているため得られにくく、従って固体中では強い発光が得られる。

【 0 0 3 6 】

また、本発明のCu配位化合物の粉末固体中の発光寿命は、 $0.1\mu\text{sec}$ 以上の発光寿命を有する。発光寿命が長いほど、熱失活経路が少なく、発光効率が高いことを示す。従って、本発明に用いられる配位化合物の発光寿命は長い方が好ましく、 $0.1\mu\text{sec}$ 以上、さらに好ましくは、 $0.5\mu\text{sec}$ 以上の発光寿命を持つ。

【 0 0 3 7 】

これまで、用いられてきたアルミキノリノール誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体などは、溶液中で非常に強い発光が得られ、その強発光特性がそのまま固体分散中でも保持される。この特性が有機EL素子においても有効に働き、素子の高発光効率を得られた。

【 0 0 3 8 】

しかしながら、本発明のCu錯体では溶液中の発光に比べて固体中の発光は非常に強い。本発明者らはこの特性に着眼し有機EL素子の高効率で安定発光に有用であることを見出した。

【 0 0 3 9 】

また、本発明は高分子にも適用できる。例えば、図13に示すように、高分子鎖中にCu配位化合物を組み込むことで有効に発光部位として働く。

【 0 0 4 0 】

本発明のCu配位化合物は有機EL素子の発光材料に有用である。高い発光効率を有することは言うまでもなく、蒸着プロセスによる製膜や、高分子中に分散するためのスピコートにも適する。素子作成工程における分解などのダメージがなく安定した素子作成が可能になる。また、EL素子の通電時の発光安定性に関しても問題がないことが確認された。。

【 0 0 4 1 】

また、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。

【 0 0 4 2 】

ディスプレイへの応用では、アクティブマトリクス方式である T F T 駆動回路を用いて駆動する方式が考えられる。

【 0 0 4 3 】

また本発明は、スイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板や M I M 素子、a - S i 型等でも容易に応用することができる。

【 0 0 4 4 】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【 0 0 4 5 】

【発明の実施の形態】

前記したように、図 1 2 の例示化合物 1 - 1 0 を文献に従って合成した。得られた化合物をマススペクトル、NMRなどで分子構造を特定した。

これらのうち以下の表に示した材料について光励起による発光特性を測定した。発光スペクトル測定は、日立測器社製 F 4 5 0 0（励起波長 3 8 0 - 4 5 0 n m）を行った。

【 0 0 4 6 】

また発光寿命に関しては、浜松ホトニクス社製ストリークカメラ C 4 3 3 4 で励起光には、窒素レーザー（波長 3 3 7 . 1 n m）を用いて測定した。測定はす

べて粉末状態で行った。また、発光スペクトルに関しては、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）中に5%濃度で分散して同様の測定を行い上記粉末のスペクトルとほぼ同じスペクトルを得た。

【0047】

【表6】

例示化合物番号	発光スペクトル ピーク λ_{\max}	発光寿命 τ
	nm	msec
1	625	1
2	645	2.7
3	650	0.8
4	507	21.2
5	539	18.3
6	575	15
8	520	15
9	640	
10	591	1.7

【0048】

それぞれ固体状態で強い発光が得られた。

【0049】

（実施例1）

例示化合物4を発光材料として用いて有機EL素子を作成した。

【0050】

素子構成として、有機層が1層の素子を使用した。ガラス基板上に100nm厚のITOを成膜し、パターニングして上下対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の溶液を作成して、スピコートによって作成した。

【0051】

（溶液）

クロロベンゼン 10g

ポリビニルカルバゾール（平均分子量9600） 100mg

例示化合物4 3.0mg

この溶液を用いて、窒素雰囲気下で 2 0 0 0 r p m、2 0 秒間でスピコートすることで、1 2 0 n m の膜厚の有機膜を形成することができた。この製膜後、この基板を真空蒸着チャンバーに装着して陰極を形成した。陰極は以下のような構成にした。

【 0 0 5 2 】

金属電極層 1 (1 5 n m) : A l L i 合金 (L i 含有量 1 . 8 重量 %)

金属電極層 2 (1 0 0 n m) : A l

これらに A l をマイナス、I T O 側をプラスにして D C 電圧を印加して素子特性を評価した。

【 0 0 5 3 】

電圧電流特性は、良好な整流性を示した。発光スペクトルは、トプコン社製、スペクトル測定機 S R 1 で測定した。結果を図 1 4 に示すが、発光スペクトルピークが 5 4 5 n m で、前記した粉末や P M M A 分散中の P L スペクトルより 4 0 n m 程度長波長化していた。発光は目視では黄緑色であり、2 0 0 時間連続通電しても、安定した発光をしていた。1 0 V 印加時の発光効率を算出すると 0 . 5 1 m / W であった。

【 0 0 5 4 】

(実施例 2)

実施例 1 に対して、発光材料を例示化合物 1 にした以外は同様の実施例である。発光スペクトルピークが 6 5 0 n m で、赤色で発光していた。2 0 0 時間連続通電しても、安定した発光をしていた。

【 0 0 5 5 】

(実施例 3)

実施例 1 に対して、発光材料を例示化合物 8 にした以外は同様の実施例である。発光スペクトルピークが 5 2 3 n m で、緑色で発光していた。2 0 0 時間連続通電しても、安定した発光をしていた。

【 0 0 5 6 】

(実施例 4)

高分子中に C u 錯体を組み入れた分子構造を有する発光材料の実施例に関して

説明する。

【0057】

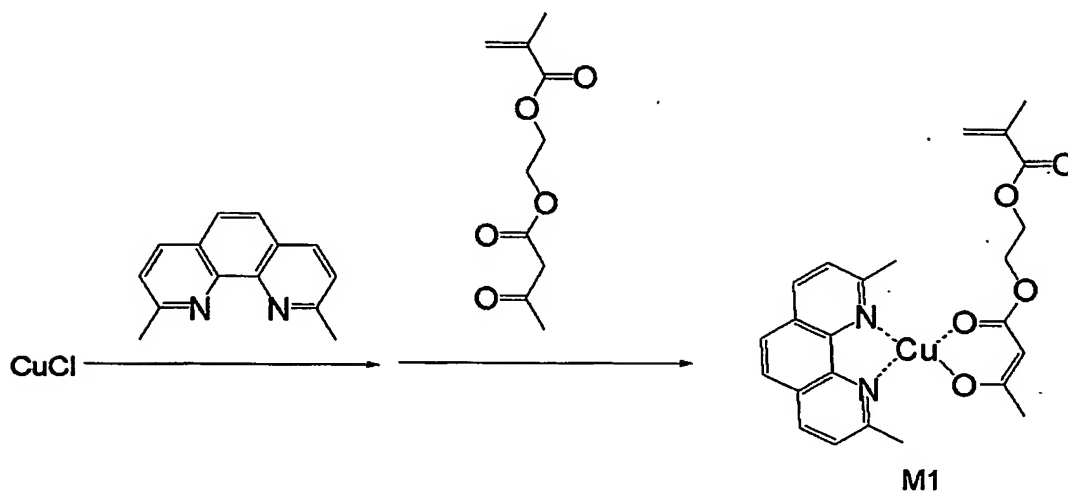
最初に合成法から説明する。

【0058】

以下に示す方法で、本発明Cuモノマー金属錯体化合物を得ることができる。

【0059】

【外7】

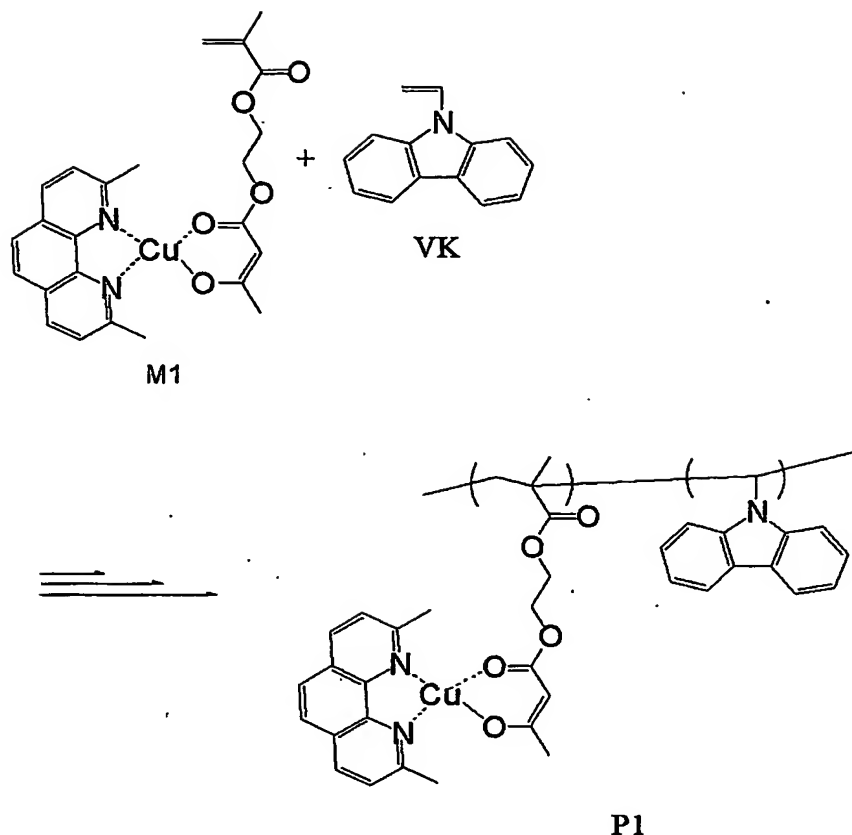


【0060】

100mlの3つ口フラスコにアセトニトリル20ml、ヨウ化銅CuI 0.54g(5.45mmol)を入れ、窒素気流下、熱エタノール20mlに溶解させた2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン 0.40g(1.92mmol)を徐々に加えた後、加熱還流にて1時間攪拌を行った。その後エタノール10mlに溶解させた2-(アセトアセチルオキシ)エチルメタクリレート 0.41g(1.92mmol)を徐々に加え、24時間加熱還流を行った。反応物を氷冷し、沈殿物を濾取水洗した。この濾液を減圧留去後、日本分析工業社製分取HPLCにて精製を行い目的物であるM1を得た。

《高分子重合反応》

【外 8】



【0061】

重合管中にN、N'-ジメチルホルミルアミド2ml、上記M1 49mg (0.1mmole)、VK (ビニルカルバゾール) 174mg (0.9mmole)、AIBN (2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 1.64mg (0.001mmole) を入れ、脱気封管後、60度、20時間加熱撹拌を行った。反応終了後、混合溶液をエーテル100ml中に再沈殿を三度行った後、得られた粉末を加熱減圧乾燥し、上記P1を得た。本高分子化合物の平均分子量は約15000であった。また、1aとVKの導入率のモル比は $^1\text{H-NMR}$ によると1:29程度であった。

【0062】

この高分子化合物の1%クロロホルム溶液を作成し、ガラス上にキャストして励起光350nmでフォトルミネッセンスのスペクトル測定を行った。(測定器: 日立測器 F4500)。発光ピーク波長は、560nmであり、強い発光が

確認された。この波長の発光寿命は $0.5 \mu\text{sec}$ であった。

【0063】

(実施例5)

実施例4で作成した高分子配位化合物を用いて、有機物一層構成の素子を作成した。1.1mm、5cm角の透明電極ITO付のガラス基板を用い、ITOを所定のパターンにパターニングした。この上に上記化合物P1の2%クロロフォルム溶液を用意し、2000rpm、20秒の条件でスピナー塗布した。その後80℃で2時間乾燥し、120nmの高分子膜を得た。これに対向電極としてAl-Li 10nm、Alを100nmを所定のパターンを開口部に持ったマスク蒸着して成膜し、発光素子を形成した。電極に20Vの直流電圧を印加したところ、570nmの発光波長で発光し、200時間連続通電しても、安定した発光をしていた。

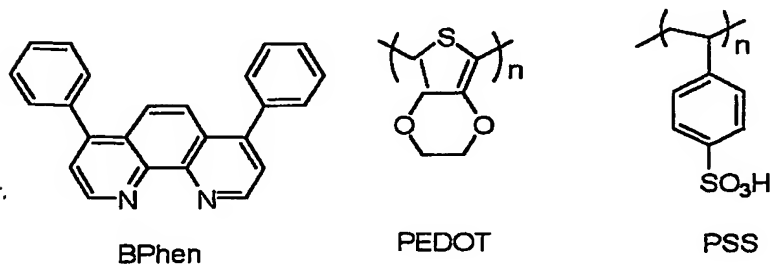
【0064】

(実施例6)

上記実施例4で得た化合物を用いて、有機層がホール輸送層、発光層、電子輸送層の3層からなる図1(b)に示す単ピットの有機EL素子を作成し、素子特性を計測した。透明基板15として無アルカリガラス基板を用い、この上に透明電極14として100nm厚の酸化インジウム(ITO)をスパッタ法にて形成し、直径2mmの大きさの電極にパターニングした。

【0065】

【外9】



【0066】

この上にホール輸送層として、上記構造式で表されるPEDOTとPSSからなる高分子膜溶液をスピコート法にて膜厚30nm形成した。その上に実施例

5 の高分子化合物 p 1 の 1 . 0 % クロロホルム溶液を 2 回スピンコートし、6 0 ° C のオープン中で 6 0 分乾燥して、膜厚 7 0 n m の発光層を得た。さらに電子輸送層として、上記 B p h e n で表される化合物を、 $1 0^{-4}$ P a の真空度で抵抗加熱蒸着を行い、膜厚 4 0 n m の有機膜を得た。

【 0 0 6 7 】

この上に金属電極層の下引き層として、フッ化カリウム K F を 5 n m 配置した。さらに金属電極として、1 0 0 n m の膜厚のアルミニウム A l 膜を蒸着し、陰極層を形成し有機 E L 素子を作成した。

【 0 0 6 8 】

有機 E L 素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパカード社製の微小電流計 4 1 4 0 B で測定し、また発光輝度をトプコン社製 B M 7 で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は良好な整流性を示した。

【 0 0 6 9 】

電圧 1 5 V 印加時に、本 E L 素子からの発光が確認された。発光波長ピークは 5 6 5 n m であり、本実施例 5 とほぼ同様の発光波長が確認され、この高分子化合物の C u 配位部の発光に由来する発光を確認した。

【 0 0 7 0 】

【発明の効果】

本発明の銅錯体を発光材料として用いることで、発光輝度が高い発光素子を提供することが可能になった。また銅錯体は安価なもので、ディスプレイ商品として有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

一般的な発光素子の構成を示す図。

【図 2】

一般的な電子輸送材料やホール輸送材料の構造を示す図。

【図 3】

本発明の銅錯体に利用できる芳香環イミン構造を有する一座配位子を示す図。
窒素原子が C u に配位する。

【図 4】

本発明の銅錯体に利用できるピピリジン構造を有する 2 座配位子を示す図。ピピリジンの 2 つの窒素原子が Cu に配位する。

【図 5】

本発明の銅錯体に利用できるフェナントロリン構造を有する 2 座配位子を示す図。2 つの窒素原子が Cu に配位する。

【図 6】

本発明の銅錯体に利用できる 2-フェニルピリジン構造を有する 2 座配位子を示す図。ピリジンとフェニルの 2 位が Cu に配位する。

【図 7】

本発明の銅錯体に利用できるベンゾキノリン構造を有する 2 座配位子を示す図。環中の窒素と炭素が Cu に配位する。

【図 8】

本発明の銅錯体に利用できるピピリジン誘導体を有する 2 座配位子を示す図。

【図 9】

本発明の銅錯体に利用できる 2-フェニルピリジン誘導体構造を有する 2 座配位子を示す図。

【図 10】

本発明の銅錯体に利用できる他の二座配位子を示す図。PPh₃ (1001) は一座配位子で P が Cu に配位。他は酸素、窒素、りんが配位する 2 座配位子。

【図 11】

本発明の銅錯体に利用できる他の配位子を示す図。1101 は 3 座配位子で 3 つの窒素原子が銅に配位する。

【図 12】

本発明に関する銅錯体の例示化合物を示す図。

【図 13】

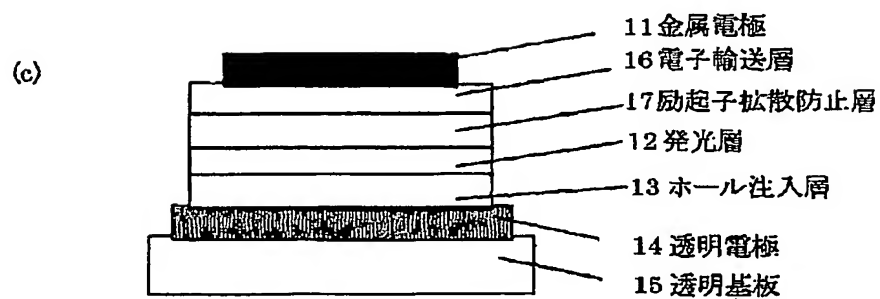
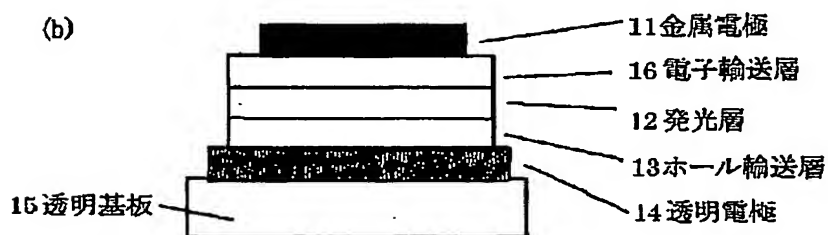
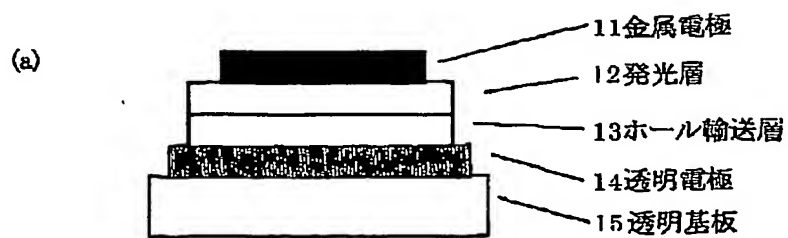
本発明の高分子型銅錯体の構造を例示する図。

【図 14】

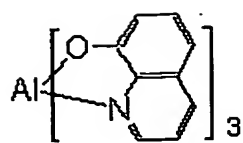
実施例 1 の発光素子の発光スペクトル図。

【書類名】 図面

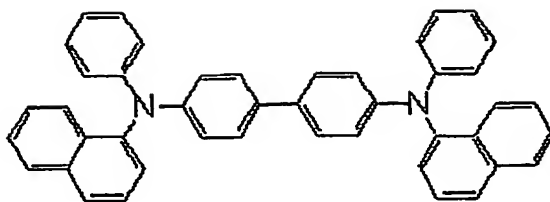
【図 1】



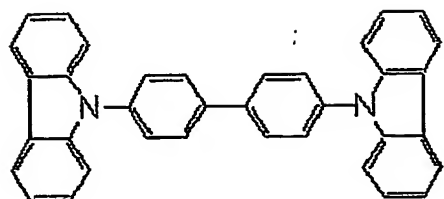
【図 2】



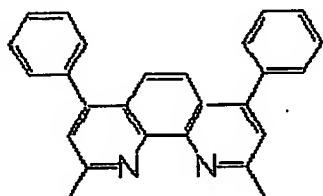
Alq



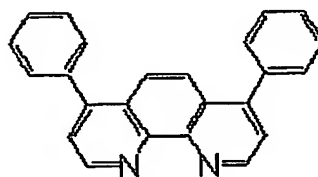
aNPD



CBP



BCP



BPhen

【図 3】



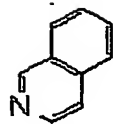
31



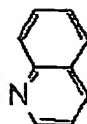
32



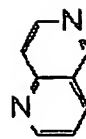
33



34

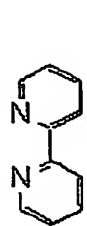


35

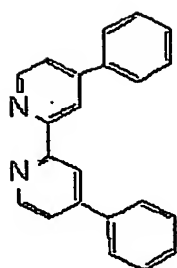


36

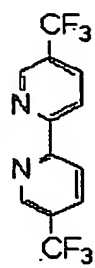
【図 4】



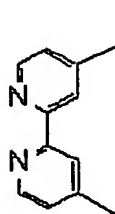
41



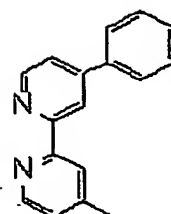
42



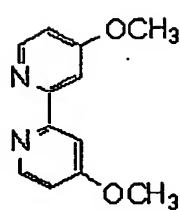
43



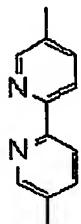
44



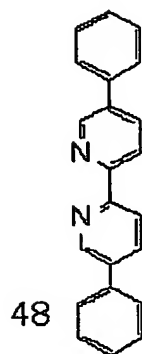
45



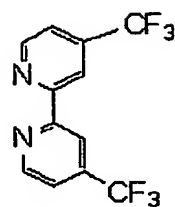
46



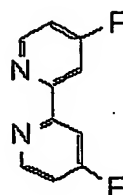
47



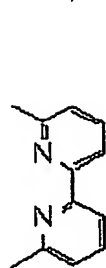
48



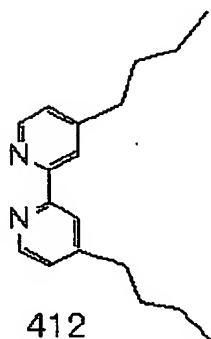
49



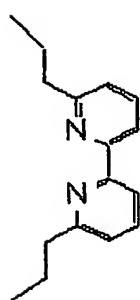
410



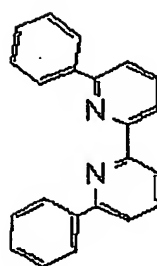
411



412

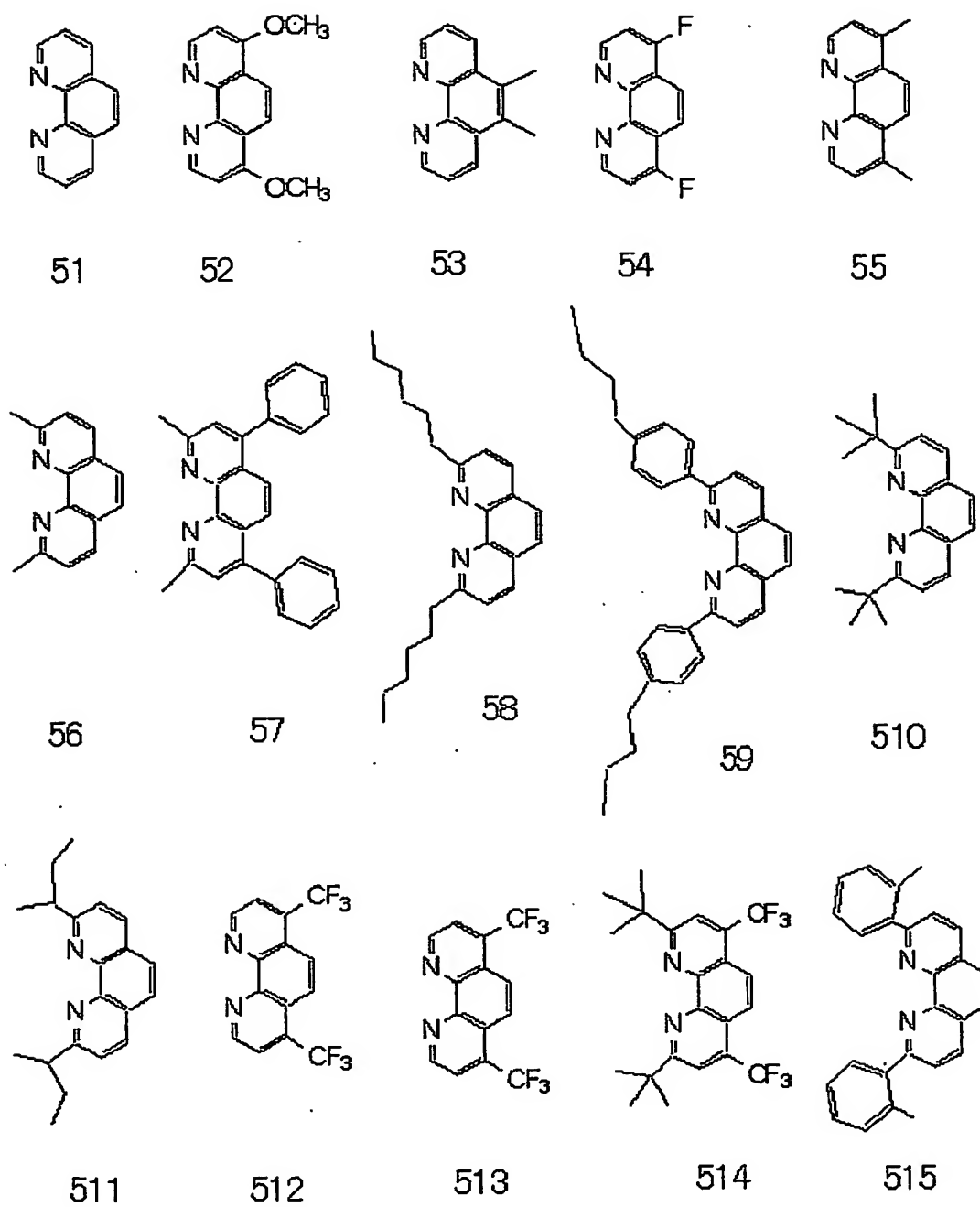


413

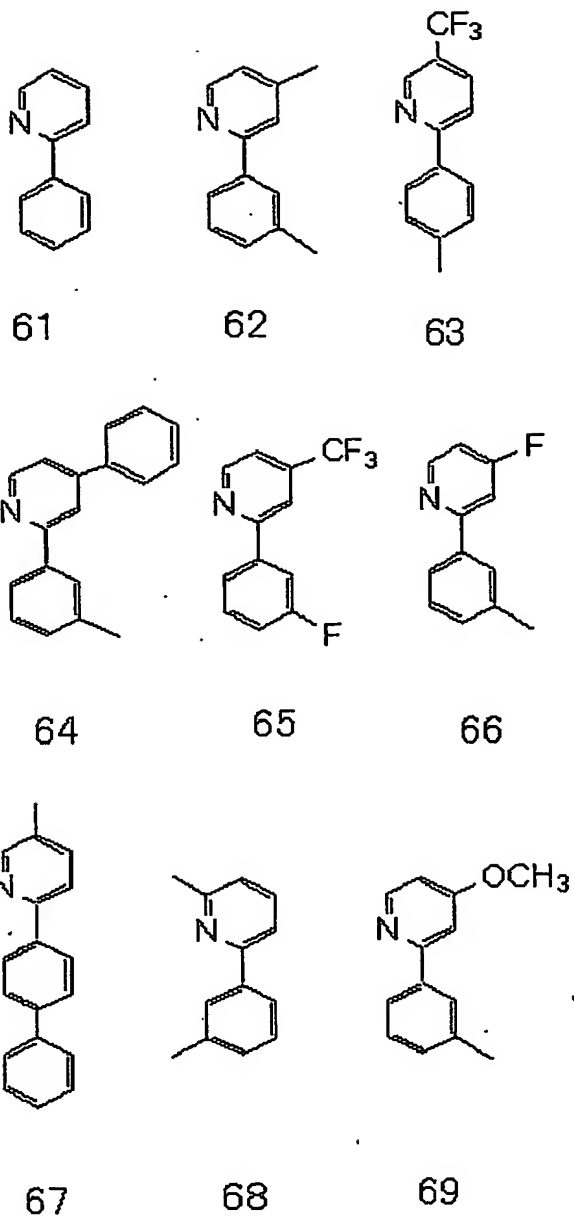


414

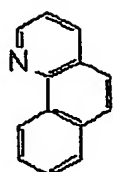
【図 5】



【図6】



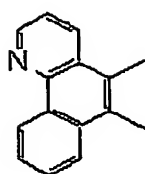
【図 7】



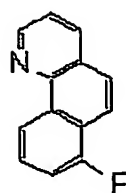
71



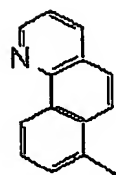
72



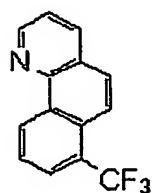
73



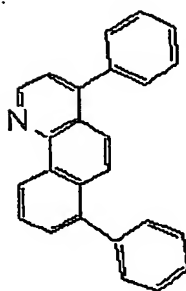
74



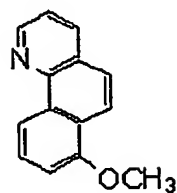
75



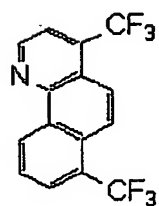
76



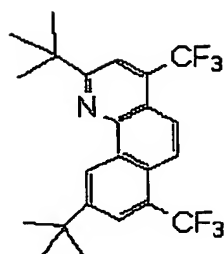
77



78

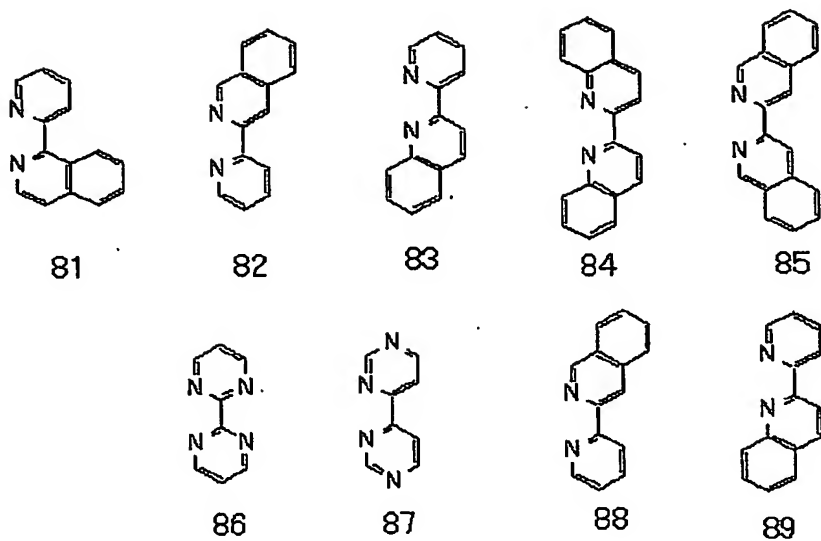


79

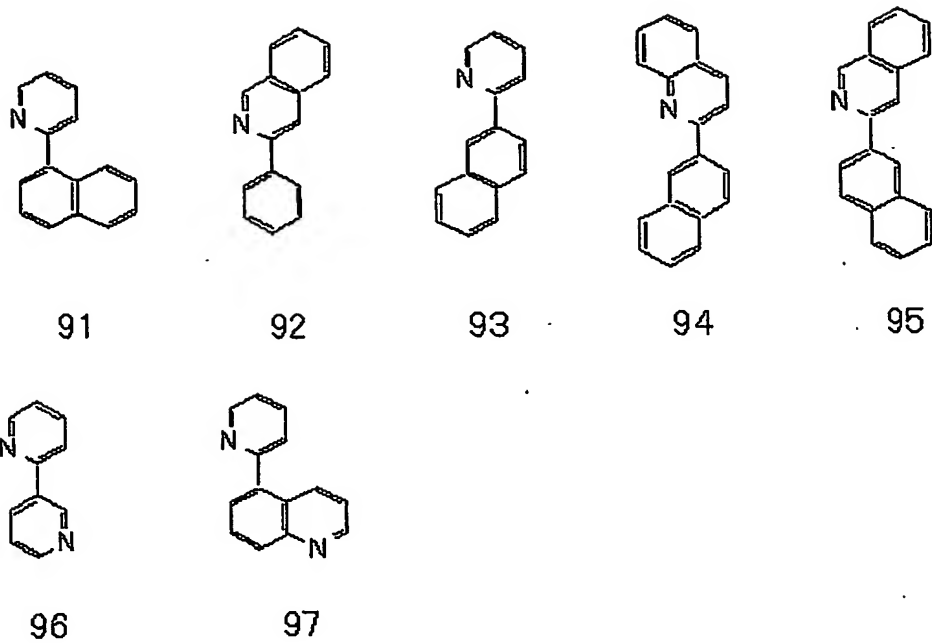


710

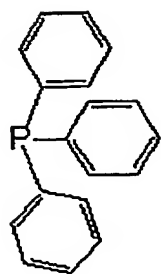
【図 8】



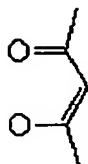
【図 9】



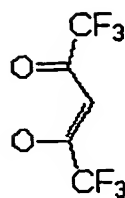
【図 10】



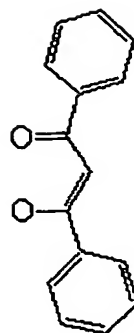
1001
PPh₃



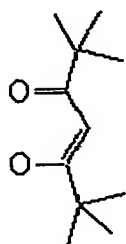
1002
dm-diktn



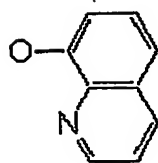
1003
6Fdm-diktn



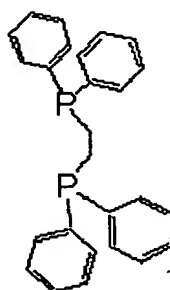
1004
bph-diktn



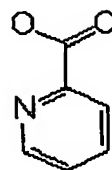
1005
dtb-diktn



1006
qnl

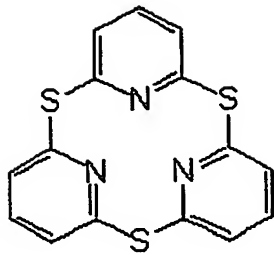


1007
dPPh₂



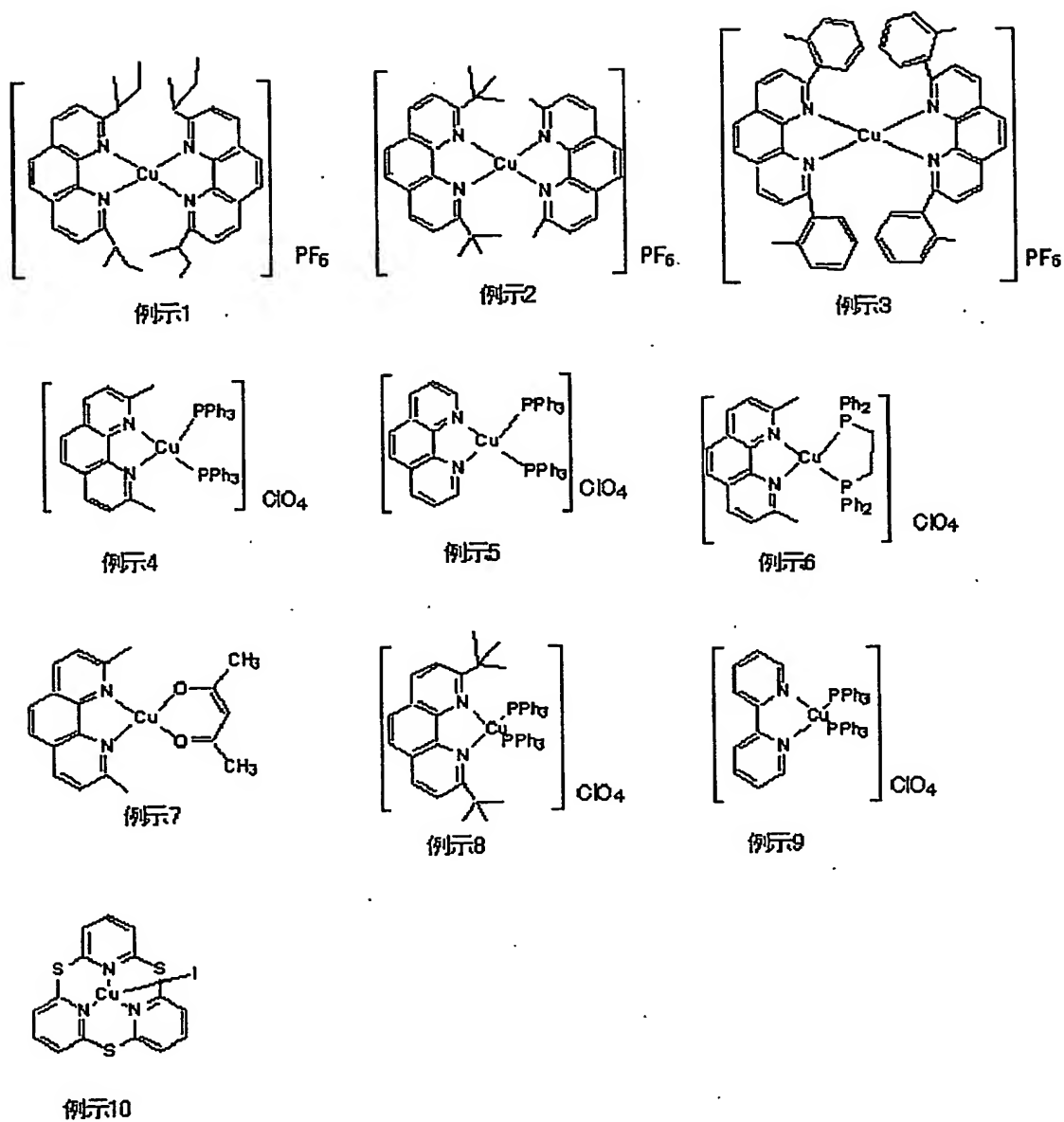
1008
PIC

【図 11】

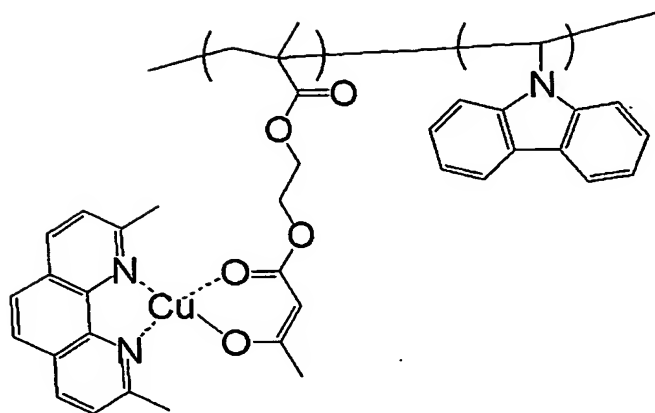


1101

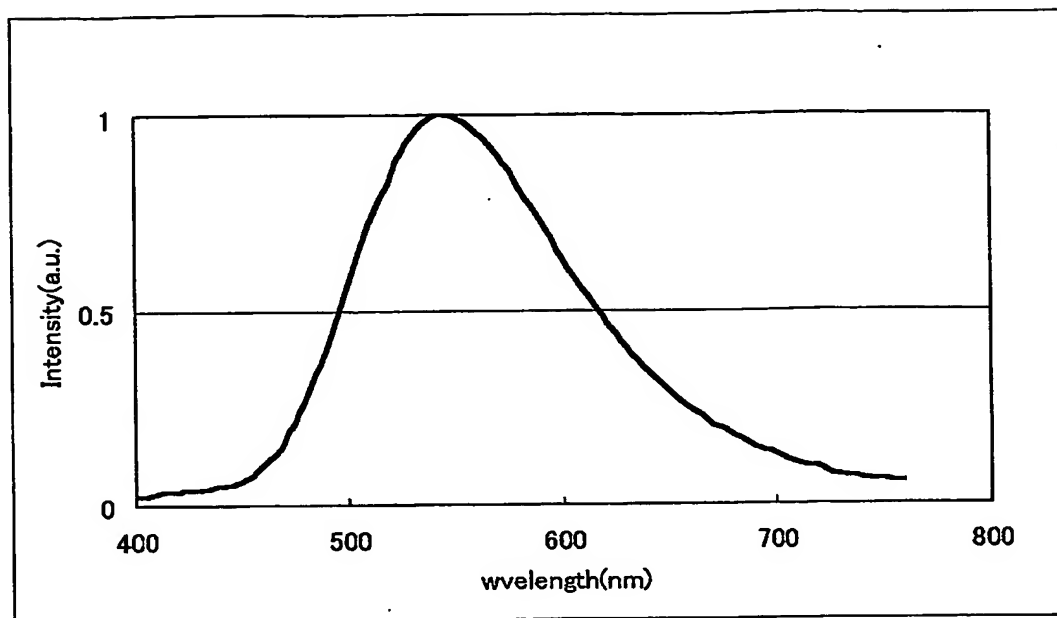
【图 12】



【図13】



【図14】



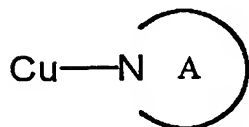
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光素子用の発光材料として、新規な発光材料を提供して、発光輝度が高く、発光効率が高い素子を提供する。

【解決手段】 基板上に形成した電極間に、下式で表される銅錯体を用いることを特徴とすることで、安価な発光材料を得ることができた。また溶液でのフォトルミネッセンス発光強度は弱い、発光素子にした時の輝度は高い値を示した。

【外 1】



(1)

但し、Cuは銅イオンを表す。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.